Ausbildung der Schwebewaage für einen größeren Druck- und Temperaturbereich und Messung der Gasdichten einiger Amine.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Karl Lange

aus Schmallenberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Mai 1937

Tag der Promotion: 21. Juni 1937

Buchdruckerei Rudolph Pfau, Berlin NW 7, Luisenstraße 21.

N 31

Referenten: Prof. Dr. Günther
Prof. Dr. Wehnelt

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Methode.

Die Zustandsgleichung für geringe Dichten realer Gase lautet

(1) $$p\,v = n\,(RT + Bp),$$

oder bei Berücksichtigung der Beziehung $\frac{v}{n} = \frac{M}{D}$

(2) $$p\,\frac{M}{D} = RT + Bp.$$

Es bezeichnet B den zweiten Virialkoeffizienten, D die Dichte; die übrigen Benennungen sind die allgemein üblichen.

Für B gilt nach van der Waals angenähert die Beziehung

(3) $$B = b - \frac{a}{RT},$$

worin a den Anziehungskräften, b dem Eigenvolumen der Moleküle bzw. den Abstoßungskräften zwischen den einzelnen Molekülen Rechnung trägt. Für organische Stoffe sind zuverlässige Werte für B wenig bekannt.

Zur Bestimmung von B sind die Größen der Zustandsgleichung, und zwar bei Dichtemessungen eines Gases mit bekanntem M die Größen D, T, p der Gleichung (2) zu messen. Die Dichtemessungen der Schwebewaage beruhen auf dem Prinzip des Auftriebs. An dem einen Ende ihres Waagebalkens trägt die Schwebewaage eine dünnwandige geschlossene Kugel von möglichst großem Volumen, die Auftriebskugel, am anderen Waagebalken-Ende ein Gegengewicht möglichst geringer Ausdehnung.

Bei den Messungen mit der Schwebewaage vergleicht man die Dichte des zu untersuchenden Gases (im Folgenden kurz als „Meßgas" bezeichnet) mit der Dichte eines bekannten Gases, des Eichgases, bei gleichen Temperaturen. Und zwar stellt man die Schwebewaage für das Eichgas und für das Meßgas auf dieselbe Gleichgewichtslage ein. Ist dies der Fall, so erfährt die Auftriebskugel in beiden Gasen den gleichen Auftrieb; mithin sind die Dichten beider Gase gleich. Durch Anwendung der Gleichung (2) einmal auf das Eichgas, zum anderen auf das Meßgas erhält man nach Eliminieren von D den Zahlenwert für den zweiten Virialkoeffizienten des Meßgases.

Die Gasdichtemessung hat verschiedene Vorteile vor anderen Methoden zur Bestimmung von B: Bei der Kompressionsmethode etwa muß eine Volumenänderung vorgenommen werden, bei der eine weitgehende Konstanz der Temperatur gewahrt sein soll. Diese Schwierigkeit fällt hier weg. Vor der einfachen Methode der Wägung hat die hier gewählte den Vorteil, daß die Temperatur nicht mit prozentischer Genauigkeit der Dichte selbst ihrem Absolutwert nach bekannt sein muß. Nur die Temperaturkonstanz muß genau innegehalten werden.

Die Benutzung der von Stock und Ritter[1] entwickelten und von Lehrer und Kuß[2] verbesserten Quarzschwebewaage für die vorliegende Untersuchung war nicht möglich, da die Waage der genannten Autoren, die ja auch anderen Zwecken diente, zur Messung nur einer Dichte bei einer Temperatur eingerichtet war.

Die durch B verursachten Abweichungen von der idealen Gasgleichung betragen nur wenige Prozente, sodaß die Zustandsgrößen der Gleichung (2) auf einige Hundertstel Prozent bekannt sein müssen, um B auf einige Prozent genau bestimmen zu können. Zur besseren Auswertung der Gleichung (2) muß die Dichte in einem größeren Bereich gemessen werden. Bei Benutzung der Schwebewaage in der bisher bekannten Form hätte man beim Uebergang zu einer anderen Dichte die Waage jedes Mal herausnehmen und neu austarieren müssen. Ganz abgesehen davon, daß die genaue Einstellung des einer bestimmten Dichte entsprechenden Druckes sehr mühsam und zeitraubend ist.

Diese Schwierigkeit wurde dadurch beseitigt, daß der Auftrieb magnetisch kompensiert wurde. Und zwar wurde ein gleichzeitig als Gegengewicht dienender Magnet mit Hilfe einer Stromspule entgegen der Auftriebsbewegung mehr oder weniger stark bis zur Erreichung der Gleichgewichtslage abgestoßen. Das Prinzip besteht in der Messung des Stromes, bei dem sich die Waage in der Nullage befindet.

Die Waage (Fig. 1, Seite 9) schwingt mit der Schneide S auf der planparallelen Platte P_1 P_2. An dem Ende A des Waagebalkens A B befindet sich die Auftriebskugel, eine dünnwandige, geschlossene Kugel, die je nach der Dichte des in das Gefäß G_1 G_2 eingefüllten Gases einen verschieden starken Auftrieb erleidet. Dieser

1. Z. phys. Ch. 119, 333; 1926 und 124, 204; 1926.
2. Z. phys. Ch. 163, 73; 1932.

Auftrieb wird kompensiert durch Abstoßung des Magnetchens M, das an einem bei D biegsamen Quarzfaden stets senkrecht in der Spule R hängt. Die Abstoßungskraft liefert ein in passender Richtung und Stärke durch die Spule R geschickter Strom. Durch Regulierung des Stromes wird vor der Messung die Waage immer auf die gleiche Nullage eingestellt. Die magnetische Kompensation ermöglichte die Messung von Gasdichten in einem Druckbereich von etwa 10 mm bis zu 1,5 Atm. Auch Lehrer und Kuß entwickelten eine magnetische Kompensation, allerdings nur zur Kompensation kleiner Drucke. Die genannten Verfasser benutzten ein astatisches Magnetnadelpaar, das parallel dem Wagebalken symmetrisch zur Schwingungs-Schneide angebracht war. Diese Anordnung hätte jedoch für Messungen in größeren Druck- und Temperaturbereichen zwei unangenehme Erscheinungen gezeigt:

Einerseits hätte man zur Kompensation der größeren Drucke verhältnismäßig große Ströme gebraucht, durch die eine merkliche Erwärmung der Stromspulen und Wärmeströmungen im Waagegefäß verursacht worden wären. Andererseits tritt nach Angaben von Lehrer und Kuß bei ihrer Konstruktion bei einem Temperaturanstieg immer dann eine Verschiebung der Nullage der Waage ein, wenn die Magnetstäbe mit ihrer Längenausdehnung nicht genau symmetrisch zur Schneide liegen. Diese Forderung war mit den zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln nicht zu erfüllen.

Durch die Anbringung des Magnetchens in N wurden nicht nur diese beiden Schwierigkeiten umgangen, vielmehr ergab sich noch ein weiterer Vorteil: Der Magnet M dient durch seine Anbringung in N gleichzeitig als Gegengewicht, sodaß die sonst für das Gegengewicht erfoderliche Masse erspart wird.

Beschreibung der Apparatur. Experimentelle Anordnung.

Der Wagenbalken A N ruht bzw. schwingt mit der Kante der keilförmig geschliffenen Schneide S auf der planparallel geschliffenen Glasplatte P_1 P_2. Wegen der Natur der zu untersuchenden Gase und der Veränderung der Temperatur konnte kein Kitt verwendet werden. Um eine unverrückbare Verbindung zwischen Schneide und Waagebalken herzustellen, wurde die Schneide aus Quarz hergestellt und mit dem Waagebalken verschmolzen. Zur

Verringerung der Reibung war der mittlere Teil der Schneide ausgebrochen.

Die Auftriebskugel, eine äußerst dünnwandige Kugel von 3,4 cm Durchmesser und 2,69 g Gewicht, war in ihrem Mittelpunkt an dem Waagebalken angeschmolzen, um eine Verschiebung ihres Angriffspunktes durch Kompression bei Vergrößerung des Gasdruckes zu vermeiden.

Um absolut sichere Aufhängung des Gegengewichtes zu erzielen, war bei N vom Waagebalken aus ein Quarzfaden gezogen, der den Magneten trug. Der Quarzfaden war an der Stelle D biegsam, sodaß der Magnet stets senkrecht hing.

Der Magnet, dessen Maße 1,20 cm Länge, 1.02 g Gewicht und 0,4 cm Durchmesser betrugen, war in ein mit einem Haken versehenes Quarzröhrchen eingeschmolzen; einschließlich Hülle und Haken betrug sein Gewicht 1,26 g. Mit diesem Haken wurde er in den am unteren Ende hakenförmig umgebogenen Quarzfaden der Waage eingehängt. Der sehr starke und temperaturbeständige Magnet (Koerzit der Fa. Krupp) wurde durch Erhitzen sorgfältig gealtert.

Die durchlöcherte Kugel bei B eliminierte etwaige Adsorptionserscheinungen. Der Durchmesser wurde so gewählt, daß unter Berücksichtigung ihrer Innen- und Außenoberfläche die Oberflächen-Hebelgewichte, d. h. die Integrale über die Produkte aus Oberflächenelementen und Hebelarm $\int dO \cdot r$, auf beiden Seiten der Schneide gleich waren.

Zur Regulierung der Schwingungszeit, die möglichst groß und unabhängig von Auftrieb und Neigung der Waage sein sollte, dienten die Ansätze a und b und die Durchbiegungsstelle D (Fig. 1, Seite 9). Durch An- oder Abschmelzen von Quarz konnte die Lage des Schwerpunktes und die Schwingungszeit verändert werden. Die Konstanz der Schwingungszeiten bei verschiedenen Drucken und folglich dem entsprechenden Strom, der die magnetische Gegenkraft verursacht, hängt von der Lage der Durchbiegungsstelle D ab. Liegt die Verbindungslinie der Durchbiegungsstelle D mit dem Mittelpunkt der Auftriebskugel, d. h. die Verbindungslinie der Angriffspunkte von Kraft und Gegenkraft, oberhalb des Schwerpunktes der Waage, so rückt bei Druckvergrößerung der Schwerpunkt näher zum Unterstützungspunkt der Waage. Die Schwingungszeit der Waage wird also länger, bzw. die Waage wird instabil. Läuft die

Verbindungslinie der beiden Angriffspunkte durch den Schwerpunkt, so bleibt die Schwingungszeit der Waage für alle Drucke gleich.

Die Lage der Durchbiegungsstelle D muß also so variiert werden, daß die Verbindungslinie der Angriffspunkte möglichst nahe am Schwerpunkt verläuft. Zur Erreichung dieses Zieles mußten zahlreiche Quarzfäden gezogen werden und zwar so, daß die Lage der Durchbiegungsstelle dabei verändert wurde. Damit die Durchbiegungsstelle dem Waagebalken genügend genähert werden konnte, war dieser nach oben ausgebuchtet (Fig. 1, Seite 9). Die Regulierung der Waage wurde bei einem Druckbereich von 15 mm bis 1 Atm. Luft vorgenommen. An Stelle des Magneten wurden entsprechende Gewichte angehängt. Nach eingehenden Versuchen — es standen keine Erfahrungen zur Verfügung und es mußte rein empirisch vorgegangen werden — gelang es, einen Quarzfaden mit einer so gelagerten Durchbiegungsstelle D zu finden, daß sich die Schwingungszeit für den Druckbereich 15 mm bis 1 Atm. Luft nicht mehr wesentlich änderte.

Die Ablesung erfolgte mit Fernrohr und Skala und zwar wurde ein kleiner planparalleler Platin-Quarzspiegel beobachtet, der auf dem Waagebalken über der Schneide angeschmolzen war.

Die Waage besaß eine Schwingungszeit von 12 Sekunden; bei einer Druckänderung von 0,09 mm Hg Luft zeigte sie einen Ausschlag von 1 Skalenteil. Bei Stromlosigkeit war die Waage bei 25 mm Luftdruck (Zimmertemperatur) im Gleichgewicht. Das Gewicht der Waage einschließlich Magnet betrug 7,48 g.

Die Stromspule, die zur Abstoßung des Magneten diente, mußte so beschaffen sein, daß die Waage in jeder Lage möglichst gleiche Schwingungszeit zeigte. Das bedeutet, daß die aus der Differenz der Kräftewirkungen auf die beiden Magnetpole resultierende Abstoßungskraft in allen Teilen der Spule gleich groß sein soll. Das würde der Fall sein in einer linear ansteigend gewickelten Spule von unendlicher Länge. Für die Länge der Spule standen jedoch nur etwa 6 cm Länge zur Verfügung. Eine Spulenwicklung, die die vorstehende Forderung erfüllt, wurde auf empirischem Wege gefunden; ihre Windungszahlen steigen zum Ende hin stärker als linear an. Es wird also die fehlende Spulenlänge durch die Vergrößerung der Windungszahl ersetzt. Der Widerstand der aus umsponnenem Kupferdraht gewickelten 6 cm langen Spule betrug 3,141 Ohm. Die Schwingungszeit verkürzte sich durch die Einwirkung der Spule von 12 auf 10 Sekunden.

Nunmehr wurde das Gestell F_1 F_2 (Fig. 1, Seite 9) mit der auf der planparalellen Platte P_1 P_2 ruhenden Waage ohne den Magneten in das Gehäuse G_1 G_2 hineingeschoben. Die Federn F_1 F_2 des Gestells drückten gegen die Wand des Gehäuses G_1 G_2 und hielten das Gestell in seiner Lage fest. Sodann wurde der Magnet M durch das Rohr R eingeführt und in das Häkchen des Quarzfadens eingehängt. Nach nochmaligen Probeversuchen wurde das Gefäß bei G_2 und das offene Ende von R zugeschmolzen.

Das Gefäß G_1 G_2 (Fig. 1, Seite 9), dessen Durchmesser 5 cm betrug, besaß über dem Spiegel der Waage ein planparalleles Fenster und an dessen Rand angeschmolzen den Zylinder Z_1 Z_2. Dieser Zylinder ragte nach Einbringung des Gefäßes in den Oel-Thermostaten einige Zentimeter über die Oel-Oberfläche und ermöglichte die Beobachtung des Spiegels der Waage mit Fernrohr und Skala (vgl. S. 7 Mitte).

Die Zuführung des Gases erfolgte durch die Leitung L. Die Gaszuleitung L besaß mehrere federnde Windungen, um von außen kommende Erschütterungen aufzufangen und die zur Justierung der Waage erforderliche Bewegungsmöglichkeit des Waagegefäßes zu gewähren.

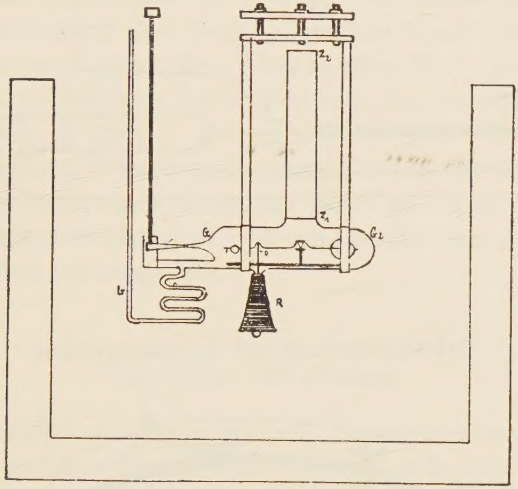
Die Arretierung der Waage ist maßgebend für die Konstanz des Nullpunktes. Die Arretiervorrichtung muß so beschaffen sein, daß beim Entarretieren die Schneide der Waage vor jeder Messung ohne Erschütterung stets auf dieselbe Stelle der planparallelen Platte P_1 P_2 aufgesetzt wird. Die Arretiervorrichtung (Fig. 2, Seite 10) wurde nach Vorschlägen von Hanff (Hanff & Buest) ausgeführt.

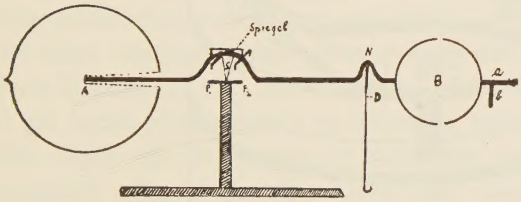
Am Ende G_1 des Gehäuses war in dessen Längsrichtung ein dünnwandiges Glasrohr angesetzt, das bei G_3 verjüngt und biegsam war. Durch dieses Rohr war der nicht biegsame Glasstab H_1 H_2 eingeführt, der an seinem in die Waage ragenden Ende H_1 gabelförmig geteilt war und vier Näpfchen trug. Wurde durch Drehen des Schraubenkopfes K das äußere Ende H_2 des Glasstabes bewegt, so bog sich die Strecke G_4 G_3 des Glasrohres mit. Der Punkt G_3 diente somit als Unterstützungspunkt des Hebels H_1 H_2. Beim Arretieren wurde der Schraubenkopf so gedreht, daß die 4 Näpfe die 4 Spitzen unterstützten und die Waage von der planparallelen Platte abhoben (Fig. 2, Seite 10).

Zur Vermeidung von Erschütterungen wurde das Waagegefäß an einer starken Innenmauer befestigt und zwar so, daß eine Justie-

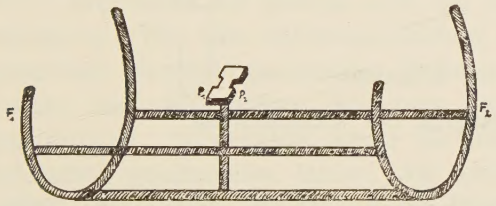
rung der Waage nach Einbau in den Thermostaten möglich war. Von einer eisernen Platte, die an die Wand geschraubt wurde, gingen 3 Messing-T-Träger aus und hielten den Ring $T_1\ T_2\ T_3$ (Fig. 2, Seite 10). Mit diesem Ring war ein zweiter Ring $T'_1\ T'_2\ T'_3$ verbunden, an dem mit zwei dicken Glasstäben das von zwei kräftigen

Figur 1. Schwebewaage.





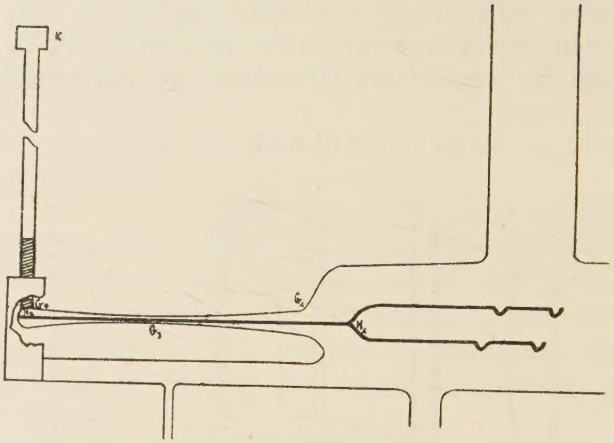
natürliche Größe



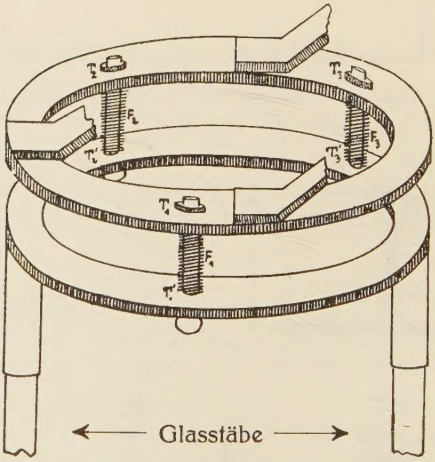
Waagegestell.

Schellen gehaltene Waagegefäß starr befestigt war. Die bei T_1 und T'_1, T_2 und T'_2, T_3 und T'_3 durch beide Ringe geführten Schrauben machten es möglich, den Ring T'_1, T'_2, T'_3 mit dem daran be-

Figur 2.
Arretiervorrichtung.



. Befestigungsringe mit Justierschrauben.



(zur Befestigung des Waagegefäßes).

festigten Waagegefäß zu justieren. Durch drei starke Federn $F_1 F_2 F_3$ (Fig. 2, S. 10) wurden die Ringe stets fest gegen die Schraubenköpfe bzw. die drei Schraubenmuttern gedrückt. Der Durchmesser der Ringe wurde hinreichend groß (9 cm) gehalten, um die Waage optisch beobachten zu können.

Die Justierung der Platte $P_1 P_2$, d. h. ihre genaue Horizontalstellung ist wichtig für das einwandfreie Funktionieren der Waage. Sie wurde so vorgenommen, daß ein durch zwei Blenden lotrecht ausgeblendeter feiner Lichtstrahl einer starken Lichtquelle auf die planparallele Platte $P_1 P_2$ fiel und von dieser reflektiert wurde. Um zur Justierung ein möglichst großes Flächenstück der planparallelen Platte $P_1 P_2$ zur Verfügung zu haben, war der Spiegel der Waage seitlich von der Längsachse der Waage angeschmolzen.

Durch Betätigung der Justierschrauben wurde die Lage des Waagegefäßes und damit des Waagetisches $P_1 P_2$ so lange verändert, bis der reflektierte Lichtstrahl mit dem lotrechten Einfallsstrahl zur Deckung kam.

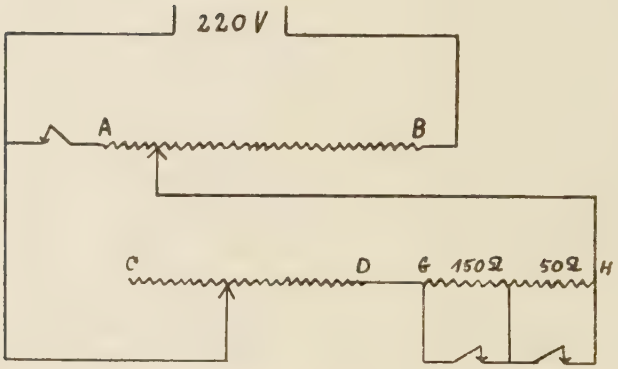
Die Nullage der Waage wurde geeicht, indem der dieser Nullage entsprechende Punkt einer Skala, der durch ein Fernrohr abgelesen wurde, als Nullpunkt festgehalten wurde; auf ihn wurde die Waage bei allen Messungen eingestellt.

Thermostat mit Heizung.

Zur Erzielung der erforderlichen Temperaturkonstanz diente ein mit Oel gefüllter Thermostat, in dem sich das Waagegefäß befand. Das Oelbad des Thermostaten konnte durch eine elektrische Heizvorrichtung mit Rührer auf 150° C erhitzt werden: Im unteren Teil eines oben und unten offenen rechteckigen Kastens aus Messingblech (Länge 20 cm; Breite 5 cm; Höhe 15 cm) waren vier etwa 10 cm lange Messingstäbe parallel den Seitenwänden befestigt. Auf diese Stäbe war der Heizdraht isoliert an einer Stelle abgreifbar aufgewickelt (Fig. 3, S. 12). Ueber der Heizwicklung waren zwei Rührer angebracht, am unteren Ende des Kastens eine schräge Führungsplatte. Wie eine vorherige Prüfung ergab, gewährleistet die angegebene Anordnung schnelles Vorbeiströmen des Oels an der Heizung und gleichmäßige Bewegung der Flüssigkeit im ganzen Thermostaten. Angetrieben wurde die Rührung durch einen nach Barkhausen geschalteten Motor. Als Treibschnüre wurde Gummi gewählt, weil dieser die wenigsten Erschütterungen verursacht. Durch Pudern der Treibschnüre mit Talkum wurde der schnellen Zerstörung des Gummis durch die Oeldämpfe und dem dadurch verursachten Kleben entgegengearbeitet. Die benutzte Schaltung zeigt Figur 3, Seite 12.

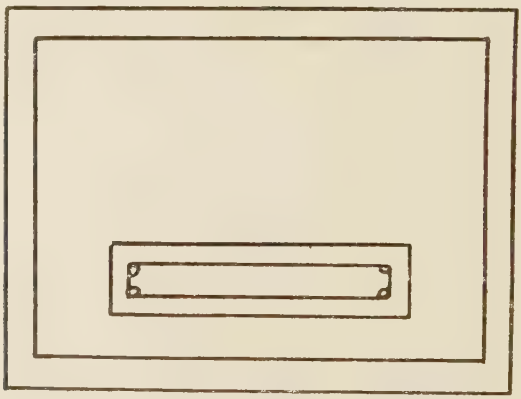
Figur 3.

Schaltung der Heizung.



G H: Heizwicklung;
A B: 220 Ohm; Regulierwiderstand;
C D: 40 Ohm; Regulierwiderstand.

Heizwicklung und Messingkasten im Thermostaten (von oben gesehen).



Die magnetische Kompensation. Die Messung des Spulenstromes.

Die Variation und Messung des Spulenstromes ist aus Figur 4. Seite 13 ersichtlich. Das Prinzip dieser Schaltung besteht darin, daß in dem Hauptstromkreis $W_1 W_2 F_1 Y$ der Strom konstant gehalten und ein Nebenstromkreis mit der Spule potentiometrisch von Y ab-

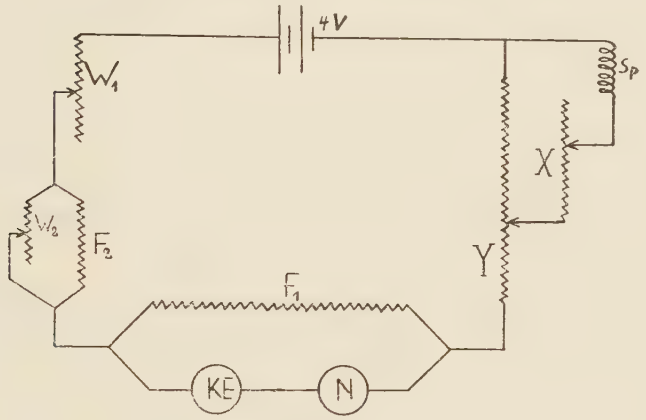
gezweigt und mit X variiert wurde. Die Konstanz wurde mit Hilfe des konstanten Widerstandes F_1, des Normalelementes N und des Kapillarelektrometers KE gemessen (Fig. 4, Seite 13); die an F_1 liegende Spannung besaß also stets die gleiche Größe wie die des Normalelementes. Zur Wahrung der Konstanz wurden die Aenderungen des Hauptstromes, die infolge verschiedener Abzweigung von Y und Aenderung von X auftraten (Y und X waren Präzisions-Stöpselwiderstände), kompensiert durch entsprechende Aenderung von W_1 (Grobregulierung). Die Feinregulierung erfolgte durch das Parallelsystem F_2 (kleiner konstanter Widerstand) und W_2 (groß, variabel). Für die Stärke des Spulenstromes gilt die Beziehung

$$i_{spule} = \frac{i_{total} \cdot Y}{3{,}141 + X + Y},$$

worin i_{total} die Stärke des Gesamtstromes und 3,141 den Widerstand der Stromspule bedeuten.

Figur 4.

Messung des Spulenstromes.



$$i_{total} = \frac{E_n}{F_1}; \qquad i_{spule} = \frac{i_{total} \cdot Y}{3{,}141 + X + Y}$$

W_1 : 0,1 — 4,5 Ohm;
W_2 : 45 — 100 Ohm;
N : Normalelement;
KE : Kapillarelektrometer;
F_1 : 5,003 Ohm } feste Widerstände
F_2 : 3 Ohm } im Oelbad;
Sp : 3,141 Ohm; Spule;
En : Spannung des Normalelementes.

Die Werte für X und Y wurden abgelesen. Der Wert von i_{total} war wie gesagt konstant und betrug stets 0,20371 Ampere. Der

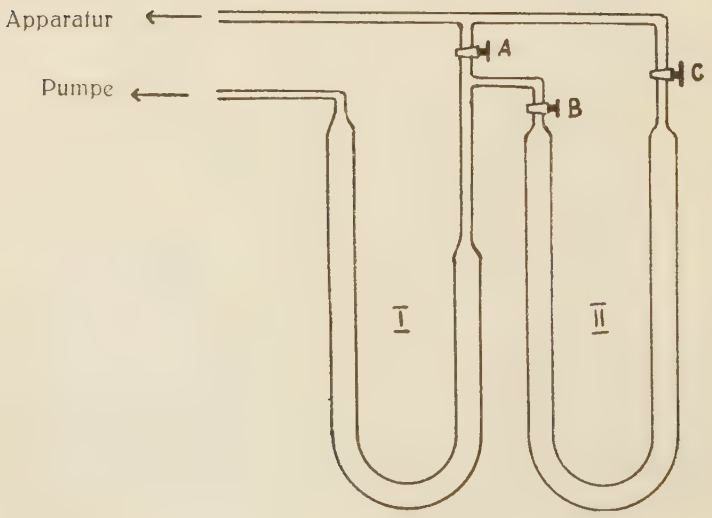
Strom war auf 0,02% bekannt. Der Strombereich umfaßte Ströme bis zu 130 MA.

Druckmessung.

Die Drucke wurden zur Vermeidung des Parallaxenfehlers mit dem Kathetometer an einem mit der Apparatur verbundenen Quecksilbermanometer abgelesen. Das Manometer bestand aus zwei Schenkelpaaren von je 80 cm Höhe. Bis zu einer Atmosphäre wurden die Drucke mit dem einen Schenkelpaar (I in Fig. 5) gemessen. Die Hähne B und C blieben dabei geschlossen. Zur Messung der größeren Drucke wurden beide Schenkel I und II mit einem Uebertragungsdruck von etwa 500 mm benutzt. Zur Einstellung des Uebertragungsdruckes wurde der Hahn A geschlossen, der Hahn B geöffnet und sodann durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes A der passende Uebertragungsdruck eingestellt und A wieder geschlossen. Nach Oeffnen des Hahnes C konnte dann der Druck bis zu 2 Atmosphären gemessen werden. Die Manometerschenkel hatten einen Durchmesser von 1,6 cm, sodaß eine einwandfreie Kuppenbildung und Druckablesung gewährleistet war. Die Druckablesung erfolgte

Figur 5.

Manometer.



auf $\pm$ 0,03 mm genau, die Genauigkeit übertraf demnach im allgemeinen $\pm$ 0,01%.

Zur Bestimmung des Druckes, bei dem die Waage ihre Nullage einnahm, wenn der Strom ganz ausgeschaltet wurde (im Folgenden „p_0“ genannt), wurden Drucke im Bereich weniger Millimeter eingestellt, die zugehörigen Ströme gemessen und auf den Strom Null linear extrapoliert. Das war bequemer als eine direkte Variation des Druckes beim Strom Null.

Temperaturmessung.

Zur Temperaturmessung wurden ein geeichtes Quecksilberthermometer von 20 bis 160° C und ein Platin-Widerstandsthermometer benutzt. Mit dem Quecksilberthermometer wurde der Absolutwert der Temperatur auf $\frac{1°}{10}$ genau abgelesen, genau genug, da der zweite Virialkoeffizient sich in diesem Bereich nur unmerklich ändert. Die verschiedenen Gase wurden bei möglichst gleichen Temperaturen gemessen. Die Temperatur bei jedem Einzeldruck und jedem Gas wurde mit Hilfe des Widerstandsthermometers relativ auf $\frac{1°}{100}$ genau bestimmt.

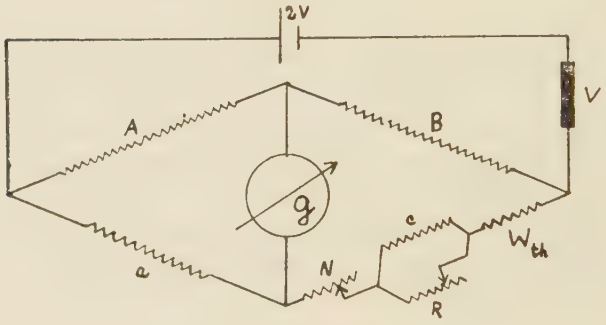
Das Quecksilberthermometer, dessen Abweichungen genau bekannt waren, war so angefertigt, daß seine Quecksilberkugel in mittlerer Höhe des Waagegefäßes war, wenn die Skala sich über dem Deckel des Thermostaten befand. In dieser Stellung wurde es befestigt.

Das Platinwiderstandsthermometer, ein 200 cm langer Platindraht von 0,1 mm Durchmesser mit einem Widerstand von 35 Ohm bei 20°, war isoliert um das Waagegefäß gewickelt und zwar so, daß zur Vermeidung von Temperaturgefälle die Lötstellen der Zuleitungsdrähte nur durch eine Asbestschicht getrennt dicht beieinander lagen. Der Temperaturkoeffizient wurde im Bereich von 20 bis 140° bestimmt. Gemessen wurde die Widerstandsänderung des Platin-Widerstandsthermometers mit einer Wheatstoneschen Brückenschaltung (Fig. 6) in der Weise, daß die vier Zweige der Brücke konstant gehalten wurden. Die Widerstandsänderung des Thermometers wird also im selben Brückenzweig kompensiert. Die kleinste meßbare Widerstandsänderung betrug 10^{-3} Ohm und entsprach 0,01° C. Zur Kompensation braucht man nur in diesem

Brückenzweig Präzisionswiderstände; die unveränderlichen Widerstände der drei übrigen Brückenzweige brauchen nur ungefähr bekannt zu sein. Die Erwärmung durch den Strom ist dann in allen Brückenzweigen stets gleich groß. Der äußere Widerstand des Systems in bezug auf das Galvanometer besitzt stets den gleichen Wert; er wurde sehr nahe gleich dem aperiodischen Grenzwiderstand des Galvanometers gewählt.

Figur 6.

Schaltung des Widerstandsthermometers.



$A = B = 240$ Ohm; $\quad \frac{R \cdot c}{R + c} + N + W_{th} = \text{konst.}$
$a = 60$ Ohm;
$c = 10{,}317$ Ohm;
$N = 0{,}05 - 50$ Ohm;
$R = 90 - 100$ Ohm in Schritten von 0,1 Ohm;
$V =$ konstanter Vorschaltwiderstand.

Die festen Widerstände wurden aus Manganindraht bifilar gewickelt, sorgfältig gealtert und in einem Oelbad untergebracht. Um die Widerstandsänderung der Zuleitungsdrähte des Widerstandsthermometers zu kompensieren, wurde ein Stück gleicher Länge des gegenüberliegenden Zweiges unmittelbar neben den Thermometerzuleitungen in das Oelbad des Thermostaten gehängt. Das als Nullinstrument dienende Spiegel-Galvanometer hatte eine Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-9}$ Amp.

Die untersuchten Gase.

Die zur Eichung benutzten Gase CO_2, SO_2, Luft bzw. N_2 („Eichgase") wurden Bomben entnommen. CO_2 und SO_2 wurden nach

Trocknung durch P_2O_5 mit flüssiger Luft bzw. Alkohol-Kohlensäure-Kältemischung kondensiert und destilliert. Die Luft wurde einer Preßluftbombe entnommen und nach Trocknung durch konz H_2SO_4 zur Entfernung des CO_2 durch Natronkalk und mit flüssiger Luft gekühlte Fallen geleitet; für N_2 wurden P_2O_5 und mit flüssiger Luft gekühlte Fallen benutzt.

Die untersuchten Gase („Meßgase"): $(CH_3)\ NH_2$, $(CH_3)_2\ NH$, $(CH_3)_3\ N$, $C_2H_5\ NH_2$ wurden flüssig in Ampullen als „reinst" von Fraenkel und Landau bezogen. Die Ampullen wurden in Glasgefäßen eingeschmolzen und mit Eisenkernen unter Vakuum zertrümmert. Auf diese Weise wurde die Hydratbildung der gierig Wasser aufnehmenden Amine verhindert. Die Meßgase wurden zweimal bei möglichst tiefen Temperaturen umdestilliert.

Durchführung der Messungen.

Vor Abschluß der Versuche drang durch eine Undichtigkeit des Waagegefäßes Oel in das Spulenrohr ein, so daß der Magnet an der Rohrwand klebte. Zur Beendigung der Messungen standen zwei Wege offen: entweder nach Reparatur und erneutem Austarieren und Justieren die Messungen an dieser Waage fortzusetzen oder sämtliche Messungen an einer inzwischen gebauten verbesserten zweiten Waage zu wiederholen.[1] Der letzte Weg wurde gewählt, weil die zweite Waage auf Grund der nachstehend beschriebenen Verbesserungen die Erzielung größerer Messgenauigkeit ermöglichte.

In ihrem Konstruktionsprinzip stimmten beide Waagen überein; bei der Anfertigung der zweiten Waage wurden die bei der Konstruktion und Austarierung der ersten Waage gesammelten Erfahrungen verwertet. Doch zeigt die erste Apparatur eine Reihe apparativer Besonderheiten, die gegenüber der Ausführung der zweiten Apparatur ihre gleichberechtigte Bedeutung haben. Es schien daher von Interesse, die erste Apparatur genauer zu beschreiben, zumal dann von der zweiten Apparatur nur noch die Abweichungen vom Typ der ersten erwähnt zu werden brauchen.

---

1. Die zweite Waage ist beschrieben in der Dissertation von v. Hartmann, „Bestimmung des zweiten Virialkoeffizienten einiger organischer Stoffe mit der Schwebewaage" 1936, Berlin.

Die Empfindlichkeit der zweiten Waage war größer als die der ersten; sie besaß eine Schwingungszeit von 16 Sekunden im Vakuum und 19 Sekunden bei dem Luftdruck von einer Atmosphäre.

Außer den in Figur 1 (Seite 9) beschriebenen Ansätzen a und b an dem einen Ende des Waagebalkens waren bei der zweiten Waage über der Schneide, also über dem Unterstützungspunkt zwei Regulierungsansätze angebracht. Die Anbringung dieser Ansätze oberhalb des Unterstützungspunktes gab die Möglichkeit, die Lage des Schwerpunktes und damit die Schwingungszeit ohne erhebliche Störung der Gleichgewichtslage der Waage zu verändern. Die Verlegung des Schwerpunktes durch Veränderung der Ansätze a und b (Fig. 1, Seite 9) am Waagebalken-Ende, wie sie bei der ersten Waage gehandhabt wurde, war stets mit einer erheblichen Verschiebung der Gleichgewichtslage der Waage verknüpft.

Die Arretierung war so abgeändert, daß die Arretiervorrichtung vom Beobachtungsfernrohr aus betätigt wurde. So war es möglich, den Arretierhebel außerordentlich langsam zu heben und zu senken und etwa auftretende Unregelmäßigkeiten an der Bewegung der Waage durch das Fernrohr zu bemerken.

Die erschütterungsfreie Entarretierung der Waage und das gleichmäßige Aufsetzen der Schneide auf die Platte $P_1 P_2$ ist maßgebend für die Reproduzierbarkeit der Nullage und mithin für die Genauigkeit der Messungen bei gegebener Empfindlichkeit der Waage.

Die Strommessung der zweiten Apparatur vereinfachte sich durch die Benutzung eines Kompensationsapparates, der bei der ersten Arbeit noch nicht zur Verfügung stand. Wegen Einzelheiten wird auf das Zitat Seite 17 Anmerkung 1 verwiesen.

Die Eich- und Meßgase waren bei drei Temperaturen in wechselnder Reihenfolge zu messen. Zu Beginn der Einzelmeßreihe, d. h. der Messung eines Gases bei einer Temperatur und verschiedenen Drucken, wurde der zur p_0-Extrapolation (S. 15) benötigte kleine Druck und Strom gemessen. Anschließend wurden 5—6 Drucke und die zugehörigen Stromwerte des Gases mit steigendem Druck ermittelt. Den Anschluß bildete die Wiederholung der zur p_0-Extrapolation benötigten Messung eines kleinen Druckes und des zugehörigen Stromwertes.

Bei den Versuchen mit der zweiten Apparatur wurden die p_0-Werte graphisch aus 5 kleinen Druck- und Stromwerten als Mittel-

wert ermittelt, und zwar wurden drei dieser Wertepaare zu Beginn, die restlichen zum Schluß der Einzelmeßreihe bestimmt.

Zur Ausführung der Messung eines Druck- und zugehörigen Stromwertes wurde die Waage nach Einstellen des gewünschten Druckes entarretiert, ungefähr auf die Nullage eingestellt, arretiert und wieder entarretiert. Nunmehr wurde die Temperatur mit dem Widerstandsthermometer und der Druck mit dem Kathetometer abgelesen, anschließend die Waage auf die Nullage eingestellt und der hierzu erforderliche Strom gemessen. Zum Schluß wurden nochmals Temperatur und Druck gemessen und als letzte Kontrolle geprüft, ob die Waage noch auf der Nullage stand.

Bei den Eichgasen befand sich die Waage zum Schluß der Einzelmessung stets in der Nullage; die Eichgase zeigten keine merkbare Adsorption. Die Meßgase wurden von den Glaswänden der Apparatur adsorbiert, so daß sich Druck und Dichte des eingefüllten Gases und gleichzeitig die Einstellung der Waage änderte. Zur Vermeidung von Adsorptionsfehlern bei den Meßgasen wurden die Drucke in gleichen Zeitabständen vor und nach der Nulleinstellung der Waage gemessen und gemittelt. Die Temperaturmessung wurde bei sämtlichen Gasen in dieser Weise durchgeführt. Zur Auswertung wurden die gemessenen Ducke mit Hilfe der idealen Gasgleichung auf eine mittlere Temperatur der Einzelmeßreihe umgerechnet.

Die p_0-Mittelwerte, die auf die mittlere Versuchstemperatur umgerechneten Drucke und die zugehörigen Stromwerte sind in den folgenden Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1 (erste Arbeit).

i in MA, p in mm.

Luft

t:	21,20° C		p_0: 26,99			
i:	4,5095	21,8790	39,0410	55,2275	72,7267	
p:	98,82	370,01	637,38	888,47	1160,27	
t:	58,70° C		p_0: 37,51			
i:	12,0139	17,1016	22,6795	29,4047	34,7754	41,7350
p:	243,12	330,73	426,08	541,10	632,79	751,44

CO_2

t:	21,20° C		p_0: 16,97			
i:	8,9086	28,2800	47,3780	60,1438	86,0680	
p:	108,97	308,14	502,11	631,78	893,94	
t:	58,70° C		p_0: 24,86			
i:	14,3430	21,7065	29,7973	37,0192	54,5457	65,9267
p:	186,47	268,94	359,98	440,59	636,74	762,05

SO_2

t:	21,20° C		p_0: 10,38			
i:	23,5563	43,6150	57,9163	73,4400	87,2100	
p:	175,86	317,26	416,22	523,28	617,66	

$CH_3\ NH_2$

t:	21,20° C		p_0: 16,50			
i:	21,7330	33,3400	51,3322	64,1314	80,4283	
p:	335,35	531,40	757,94	938,72	1165,31	

$(CH_3)_2\ NH$

t:	21,20° C		p_0: 7,28			
i:	25,1600	39,2473	56,1386	72,4850	84,2320	
p:	257,18	394,72	556,90	712,04	821,94	
t:	58,70° C		p_0: 23,47			
i:	20,5819	29,9743	38,7545	48,0322	58,1229	68,4683
p:	248,08	349,82	444,12	543,13	649,85	758,64

$(CH_3)_3\ N$

t: 21,20° C

Diese Meßreihe war mißlungen.

t:	58,70° C		p_0: 17,74			
i:	28,2600	39,9800	53,3863	64,2033	75,2540	87,7260
p:	255,17	352,67	462,65	549,88	640,70	736,56

$C_2H_5\ NH_2$

t:	21,20° C		p_0: 12,69			
i:	24,9811	34,2777	48,4256	63,3857	74,9360	
p:	258,34	348,77	483,42	623,98	732,88	
t:	58,70° C		p_0: 21,77			
i:	20,7786	30,4964	39,2310	48,1644	57,7338	68,2900
p:	249,71	354,55	449,34	545,64	646,30	756,68

Tabelle 2 (zweite Apparatur).

i in MA, p in mm.

N_2

t:	20,28° C		p_0: 63,8			
i:	22,796	34,595	47,355	60,344	75,041	90,300
p:	284,26	397,41	520,16	644,52	785,35	930,91
t:	94,62° C		p_0: 83,5			
i:	21,665	33,822	47,556	62,148	76,242	88,272
p:	339,88	485,65	647,69	820,47	987,58	1128,63
t:	185,02° C		p_0: 103,2			
i:	21,450	31,678	42,606	63,316	74,192	
p:	409,66	556,31	712,05	1006,63	1161,53	

CO_2

t:	21,40° C		p_0: 42,7			
i:	38,294	56,473	75,120	95,816	114,96	138,20
p:	279,75	392,06	506,54	633,27	749,90	891,05
t:	93,74° C		p_0: 53,2			
i:	31,333	50,407	69,437	88,373	111,76	137,17
p:	291,44	435,95	579,38	721,93	896,97	1087,71
t:	185,32° C		p_0: 66,0			
i:	28,813	44,486	60,612	78,319	93,899	110,89
p:	331,27	474,42	622,10	783,66	925,48	1079,74

SO_2

t:	20,71° C		p_0: 29,0			
i:	58,497	74,285	91,520	111,19	132,75	151,67
p:	276,04	341,75	413,32	494,47	582,86	659,81
t:	94,21° C		p_0: 37,3			
i:	50,893	70,092	88,703	110,23	131,46	152,94
p:	302,20	401,79	497,86	607,71	715,89	824,59
t:	184,34° C		p_0: 45,3			
i:	70,460	89,400	106,90	126,07	139,04	
p:	486,06	603,87	712,31	830,22	910,00	

$CH_3\ NH_2$

t:	18,75° C		p_0: 61,2		
i:	44,535	64,628	85,655	106,74	114,06
p:	446,68	617,99	794,30	969,19	1029,08

Die Meßreihe bei 92° war mißlungen.

t:	184,38° C		p_0: 96,0			
i:	18,714	29,468	41,234	52,327	63,298	74,845
p:	343,15	485,58	640,87	786,86	930,39	1081,14

$(CH_3)_2\ NH$

t:	18,89° C		p_0: 40,9			
i:	38,506	63,103	87,725	113,33	145,31	160,34
p:	269,25	413,00	553,77	698,25	874,73	956,31

t:	92,86° C		p_0: 51,9			
i:	31,376	47,085	62,746	79,844	102,11	121,98
p:	284,37	399,43	513,77	637,66	797,51	938,86

t:	184,43° C		p_0: 64,9			
i:	30,666	46,738	62,765	80,470	98,616	115,52
p:	340,02	483,04	625,78	781,93	941,05	1088,93

$(CH_3)_3\ N$

t:	18,64° C		p_0: 32,5			
i:	53,768	72,037	90,102	110,76	133,12	153,72
p:	276,55	358,22	438,35	528,51	625,37	713,64

t:	95,99° C		p_0: 40,2			
i:	41,471	59,222	78,236	98,456	122,37	139,99
p:	277,52	378,21	485,18	597,95	730,68	827,41

Die Meßreihe bei 184° war mißlungen.

$C_2H_5NH_2$

t:	19,15° C		p_0: 40,9			
i:	41,285	57,166	73,389	90,220	108,35	126,28
p:	286,04	378,61	471,66	566,99	668,86	768,67

t:	93,43° C		p_0: 51,5			
i:	31,175	46,448	62,007	79,931	96,238	112,38
p:	281,67	393,04	506,12	635,06	752,13	870,05

t:	185,19° C		p_0: 64,5			
i:	27,841	43,153	55,342	67,614	79,603	92,372
p:	314,95	450,41	558,33	666,43	771,67	883,11

Für den Zusammenhang zwischen Dichte und Strom besteht die Beziehung

$$(4) \qquad (D-D_O)\ K_D = i\ K_i + i^2 K_{ii},$$

worin K Koeffizienten sind und i^2 der unvollständigen Sättigung des Magneten Rechnung trägt.
Gleichung (2) liefert für $D - D_o$

$$(5) \qquad D - D_o = \frac{M\,(p - p_o)}{R\,T} + \frac{M\,(-B)}{(R\,T)^2}\,(p^2 - p_o^2).$$

In dem Korrektionsglied von (4) wird unter Berücksichtigung der Gl. (5)

$$(6) \qquad i \cong \frac{(D - D_o)\,K_D}{K_i} \cong \frac{M\,(p - p_o)}{RT}\,\frac{K_D}{K_i}$$

und folglich ist

$$(7) \qquad i^2 K_{ii} \cong i\,\frac{M\,(p - p_o)}{RT}\,\frac{K_{ii}\,K_D}{K_i}$$

Durch Einsetzen der Gleichung (7) in Gl. (4) und durch Gleichsetzen des mit K_D multiplizierten Ausdrucks (5) mit Gl. (4) ergibt sich

$$(8) \quad \frac{M\,(p - p_o)\,K_D}{RT} + \frac{M\,(-B)}{(RT)^2}\,(p^2 - p_o^2)\,K_D = i\,K_i\left(1 + \frac{M\,(p - p_o)\,K_{ii}\,K_D}{RT\,K_i^2}\right)$$

und hieraus durch Umformung bzw. Division unter Vernachlässigung von Gliedern mit höherer Potenz von p als der zweiten

$$(9) \quad \frac{i}{p - p_o} \cong \frac{M\,K_D}{RTK_i}\left(1 - \frac{M\,(p - p_o)\,K_{ii}\,K_D}{RT\,K_i^2}\right) + \frac{M\,(-B)}{(RT)^2}\,(p + p_o)\,\frac{K_D}{K_i}$$

An Stelle von $\left(1 - \frac{M\,(p - p_o)\,K_{ii}\,K_D}{RT\,K_i^2}\right)$ kann man schreiben

$$\left(1 + \frac{2\,Mp_o\,K_{ii}\,K_D}{RT\,K_i^2} - \frac{M\,(p + p_o)\,K_{ii}\,K_D}{RT\,K_i^2}\right)$$

Setzt man den letzten Ausdruck in Gleichung (9) ein, so erhält man

$$(10) \quad \frac{i}{p - p_o} = \frac{M\,K_D}{RT\,K_i}\left(1 + \frac{2\,Mp_oK_{ii}\,K_D}{RT\,K_i^2}\right) - \frac{M\,K_D}{RT\,K_{ii}}$$

$$\frac{M\,(p + p_o)\,K_{ii}\,K_D}{RT\,K_i^2} + \frac{M\,(-B)}{(RT)^2}\,(p + p_o)\,\frac{K_D}{K_{ii}}$$

$$\frac{i}{p - p_o} = \frac{M\,K_D}{RT\,K_i}\left(1 + \frac{2\,MpoK_{ii}K_D}{RT\,K_i^2}\right) + \frac{M\,K_D(p - p_o)}{RT\,K_i}\left(-\frac{M\,K_{ii}K_D}{RT\,K_i^2} + \frac{(-B)}{RT}\right)$$

Hierfür kann man schreiben

$$(11) \qquad \boxed{\frac{i}{p-p_o} = \alpha + \beta\,(p + p_o)},$$

wenn man setzt

$$(12) \qquad \alpha = \frac{M\,K_D}{ET\,K_i}\left(1 + \frac{2\,M\,p_o\,K_{ii}\,K_D}{RT\,K_i^2}\right) \text{ und}$$

$$(13) \qquad \beta = \frac{M\,K_D}{RT\,K_i}\left(-\frac{M\,K_{ii}\,K_D}{RT\,K_i^2} + \frac{(-B)}{RT}\right).$$

Die Bildung des Quotienten $\frac{\beta}{\alpha}$ ergibt

$$(14) \qquad \frac{\beta}{\alpha} = \frac{-\frac{M\,K_{ii}\,K_D}{RT\,K_i^2} + \frac{(-B)}{RT}}{1 + \frac{2\,M\,p_o\,K_{ii}\,K_D}{RT\,K_i^2}} \cong -\frac{M\,K_{ii}\,K_D}{RT\,K_i^2} + \frac{(-B)}{RT},$$

wenn man den Nenner gleich eins setzt. Daß dies erlaubt ist, wird weiter unten bewiesen.

Es ist also

$$(15) \qquad \boxed{\frac{\beta}{\alpha} = \Delta + \frac{(-B)}{RT}}, \quad \text{wo } \Delta = -\frac{M\,K_{ii}\,K_D}{RT\,K_i^2} \text{ ist.}$$

Ein Vergleich mit Gleichung (12) zeigt, daß unter Vernachlässigung der Klammer in Gl. (12)

$$\Delta = \alpha\left(\frac{-K_{ii}}{K_i}\right) = \alpha\,K \text{ ist.}$$

So folgt

$$(16) \qquad \boxed{\frac{\beta}{\alpha} = \alpha\,K + \frac{(-B)}{RT}}$$

Der Nenner des Ausdrucks (14), der oben gleich 1 gesetzt wurde, läßt sich schreiben $1 + \frac{2\,M\,p_o\,K_{ii}\,K_D}{RT\,K_i^2} = 1 - 2\Delta p_o$.

Das Produkt $2\,\Delta\,p_o$ beträgt nach den Versuchen $1 \cdot 10^{-3}$.

Diese Abweichung von 1 ist bedeutend kleiner als die Meßgenauigkeit für $\frac{\beta}{\alpha}$. Somit ist die Vereinfachung von (14) gerechtfertigt.

Die Werte für β und α wurden graphisch ermittelt.

Entsprechend den Gleichungen (s. Gl. 11)

$$\frac{d\left(\frac{i}{p-p_o}\right)}{dp} = \beta \text{ und}$$

$$\lim_{p = -p_o} \left(\frac{i}{p-p_o}\right) = \alpha$$

erhält man β als Neigung von $\frac{i}{p-p_o} = f(p)$ und α als Ordinate dieser Funktion für die Abszisse $-p_o$. Die Funktion $\frac{i}{p-p_o} = f(p)$ verlief tatsächlich gut linear.

Zur Auswertung der Versuchsdaten wurden für die Eichgase aus den gemessenen $\frac{\beta}{\alpha}$-Werten und aus den für die Eichgase bekannten $-B$ bzw. $\frac{-B}{RT}$-Werten die Δ-Werte für die einzelnen Meßtemperaturen und weiter aus $\Delta = f(\alpha)$ graphisch der K-Wert ermittelt.

Die $(-B)$-Werte für N_2 wurden dem Landolt-Börnstein entnommen, für CO_2 K. Wohl[1], für SO_2 Stewart und Maaß[2] und dem Landolt-Börnstein.

Mit Hilfe des K-Wertes wurde für die Versuchsgase umgekehrt Δ und damit aus den gemessenen Größen $\frac{\beta}{\alpha}$ weiter $\frac{-B}{RT}$ und $(-B)$ bestimmt.

Nachstehend sind zuerst die Ergebnisse der Messungen mit der ersten Apparatur angegeben. Es sind zusammengestellt in Tabelle 3 die α—, β—, $\frac{\beta}{\alpha}$-Werte für die Eich- und Meßgase, in Tabelle 4 die Werte für $-B$, $\frac{-B}{RT}$, $\frac{\beta}{\alpha}$ und Δ der Eichgase für die Messungen mit der ersten Apparatur.

Tabelle 3 (1. Apparatur).

Stoffe	t° C	α	$\beta \cdot 10^6$	$\frac{\alpha}{\beta} \cdot 10^6$
Luft	21,20	0,06363	0,49	7,7
Luft	58,70	0,05820	0,31	5,33
CO_2	21,20	0,09683	1,51	15,4
CO_2	58,70	0,08860	0,93	10,5
SO_2	21,20	0,14071	4,70	33,5
$CH_3\ NH_2$	21,20	0,06769	2,12	31,4
$(CH_3)_2\ NH$	21,20	0,09938	4,91	49,4
$(CH_3)_2\ NH$	58,70	0,09066	3,14	34,6
$(CH_3)_3\ N$	21,20	mißlungen		
$(CH_3)_3\ N$	58,70	0,11776	4,61	39,2
$C_2H_5\ NH_2$	21,20	0,10016	5,49	54,8
$C_2H_5\ NH_2$	58,70	0,09039	3,23	35,7

1. Z. phys. Ch. 133, 305; 1928.
2. Canad. J. Res. 11, 530; 1934.

Tabelle 4 (1. Apparatur).

Stoffe	t° C	$-B \cdot 10^3$	$\frac{\beta}{\alpha} \cdot 10^6$;	$\frac{-B}{RT} \cdot 10^6$	$\Delta = \alpha K$
Luft	21,20	0,4	7,7	0,49	7,21
Luft	58,70	0,11	5,33	0,12	5,21
CO_2	21,20	5,97	15,4	7,29	8,1
CO_2	58,70	4,43	10,50	4,8	5,70
SO_2	21,20	18,0	33,5	21,98	11,5

Aus der in Figur 7 (Seite 27) aufgetragenen Beziehung $\Delta = f(\alpha)$ wurde $K = 82 \cdot 10^{-6}$ für die erste Apparatur graphisch ermittelt.

Für $\alpha = 0$ ist $\Delta = 0$, so daß der Nullpunkt der Geraden festliegt und diese Gerade für $\Delta = f(\alpha)$ viel sicherer wird. Die gefundenen (—B)-Werte der Messungen mit der ersten Apparatur (Tabelle 5) sind in Figur 8 (Seite 27) als Funktion von T aufgetragen

Tabelle 5 (1. Apparatur).

Stoffe	t° C	$\frac{\beta}{\alpha} \cdot 10^6$	$\cdot 10^6$ $\frac{-B}{RT} \cdot 10^6$	$\vdash -B \cdot 10_2$
$CH_3\ NH_2$	21,20	31,4	5,6	25,8	21,8
$(CH_3)_2\ NH$	21,20	49,4	8,1	41,3	33,8
$(CH_3)_2\ NH$	58,70	34,6	7,4	27,2	25,2
$(CH_3)_3\ N$	21,20	mißlungen			
$(CH_3)_3\ N$	58,70	39,2	9,7	29,5	27,2
$C_2H_5\ NH_2$	21,20	54,8	8,2	46,6	38,2
$C_2H_5\ NH_2$	58,70	35,7	7,4	28,3	26,1

Die Auswertung der Meßdaten der Versuche mit der zweiten Apparatur erfolgte im Prinzip nach derselben Methode. Die Werte für α, β, $\frac{\beta}{\alpha}$ der Eich- und Meßgase, die Werte für —B, $\frac{-B}{RT}$ und Δ der Eichgase sind in den Tabellen 6 und 7 (Seite 29) zusammengestellt. Die Eichgase ergaben eine gute Gerade für Δ, so daß K ziemlich genau bestimmt werden konnte. Für die zweite Apparatur war $K = 71{,}5 \cdot 10^{-6}$ (Fig. 9).

Fig. 7

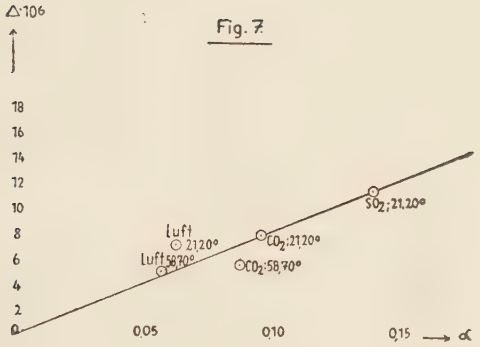


Fig. 8.

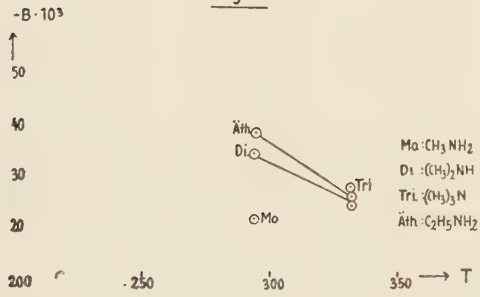


Fig. 9.

$\Delta = K \cdot \alpha$, $K = 71{,}5 \cdot 10^{-6}$

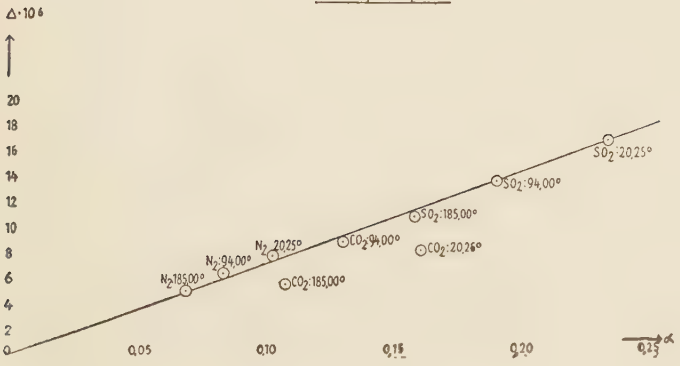


Fig.10.

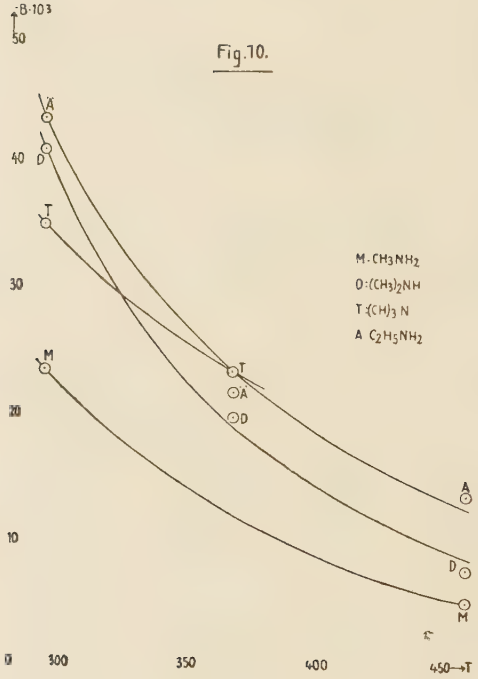

B·10³
50
40
30
20
10
0
300
350
400
450→T
M: CH_3NH_2
O: $(CH_3)_2NH$
T: $(CH)_3N$
A $C_2H_5NH_2$
A
D
T
M
T
A
D
A
D
M

Tabelle 6 (2. Apparatur).

Stoffe	t° C	α	$\beta \cdot 10^6$	$\frac{\beta}{\alpha} \cdot 10^3$
N_2	20,25	0,10334	0,82	7,94
N_2	94,00	0,08393	0,53	6 32
N_2	185,00	0,06970	0,32	4,59
CO_2	20,25	0,16117	2,52	15,64
CO_2	94,00	0,13084	1,61	12 3
CO_2	185,00	0,10856	0,76	7,0
SO_2	20,25	0,23448	9,10	38 94
SO_2	94,00	0,19038	4,61	24,22
SO_2	185,00	0,15824	2,52	15,9
$CH_3\ NH_2$	20,25	0,11274	4,15	36,8
$CH_3\ NH_2$	94,00	mißlungen		
$CH_3\ NH_2$	185,00	0,07509	0,72	9,6
$(CH_3)_2\ NH$	20,25	0,16421	10,1	61,5
$(CH_3)_2\ NH$	94,00	0,13327	3,85	28,9
$(CH_3)_2\ NH$	185,00	0,11072	1,78	16 1
$(CH_3)_3\ N$	20,25	0,21512	12,5	58 0
$(CH_3)_3\ N$	94,00	0,17361	6,10	35,2
$(CH_3)_3\ N$	185,00	mißlungen		
$C_2H_5\ NH_2$	20,25	0,16426	10,6	64,6
$C_2H_5\ NH_2$	94,00	0,13391	4,12	30,8
$C_2H_5\ NH_2$	185,00	0,11102	2,06	18,6

Tabelle 7 (2. Apparatur).

Stoffe	t° C	$-B \cdot 10^3$	$\frac{\beta}{\alpha} \cdot 10^6$	$\frac{-B}{RT} \cdot 10^6$	$A = \alpha\ k$
N_2	20,25	0,30	7,94	0,37	7,57
N_2	94,00	0,21	6,32	0,21	6,5
N_2	185,00	0,61	4,59	0,48	5,1
CO_2	20,25	6,02	15,64	7,37	8,27
CO_2	94,00	3,46	12,3	3,38	8,9
CO_2	185,00	1,91	7,0	1,50	5,5
SO_2	20,25	18,13	38,94	22,2	16,74
SO_2	94,00	10,83	24,22	10,6	13,6
SO_2	185,00	6,30	15,9	4,94	11,0

Für die Bestimmung der β-Werte ist die genaue Messung von p_o sehr wichtig. Die Dichte D_o, bei der die Waage stromlos einspielt, ist eine von Gas und Temperatur unabhängige Konstante, so daß die Beziehung besteht $D_o \cong \frac{M\ p_o}{RT}$. Also muß $\frac{M\ p_o}{T}$ eine Kon-

stante sein. Mit Hilfe dieser Beziehung wurde abweichend von v. Hartmann die Kontrolle über die p_o-Werte vorgenommen. Dieser hatte das temperaturabhängige i_o, das bei konstanter Temperatur unabhängig vom Gas ist, kontrolliert. $\frac{M\ p_o}{T}$ ist dagegen temperaturunabhängig und besitzt stets denselben Wert. Wie Tabelle 8 zeigt, ist die Uebereinstimmung der $\frac{M\ p_o}{T}$-Werte gut und liegt kein systematischer Fehler vor. Die p_o-Werte sind klein, so daß 1% Abweichung nicht viel bedeutet.

Tabelle 8: $\frac{M\ p_o}{T}$, (2. Apparatur).

Stoffe	20,25° C	94,00	185,00	Mittelwert
$CH_3\ NH_2$	6,51	—	6,52	6,51
$(CH_3)_2\ NH$	6,31	6,39	6,40	6,37
$(CH_3)_3\ N$	6,57	6,43	—	6,50
$C_2H_5\ NH_2$	6,31	6,33	6,44	6,36

Gesamtmittelwert: 6,42 (Mittelwert aus allen Werten).
mittlerer Fehler: 1,1%.

In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der Versuche mit der 2. Apparatur für $\frac{-B}{RT}$ und (—B) der Meßgase zusammengestellt.

Tabelle 9 (2. Apparatur).

Stoffe	t° C	$\frac{\beta}{\alpha} \cdot 10^6$	$\Delta \cdot 10^6$	$\frac{-B}{RT} \cdot 10^6$	$-B \cdot 10^3$
$CH_3\ NH_2$	20,25	56,8	8,1	28,7	23,4
$CH_3\ NH_2$	94,00	Versuch mißlungen			
$CH_3\ NH_2$	185,00	9,6	5,4	4,2	5,4
$(CH_3)_2\ NH$	20,25	61,5	11,7	49,8	40,7
$(CH_3)_2\ NH$	94,00	28,9	9,5	19,4	19,8
$(CH_3)_2\ NH$	185,00	16,1	7,9	8,2	7,9
$(CH_3)_3\ N$	20,25	58,0	15,4	42,6	34,8
$(CH_3)_3\ N$	94,00	35,2	12,4	22,8	23,3
$(CH_3)_3\ N$	185,00	mißlungen			
$C_2H_5\ NH_2$	20,25	64,6	11,8	52,8	43,1
$C_2H_5\ NH_2$	94,00	30,8	9,6	21,2	21,7
$C_2H_5\ NH_2$	185,00	18,6	7,9	10,7	13,6

Die (—B)-Werte der Meßgase, gemessen mit der 2. Apparatur, sind in Figur 10 (Seite 28) als Funktion von T aufgetragen und

zwar sind die Kurven im Diagramm (—B) = f (T) die mittleren Kurven im logarithmischen Diagramm: Die Funktion log B = f (log T) verläuft sehr nahe linear (Callendarsche Gleichung). Daher ist in diesem Diagramm die mittlere Gerade leicht zu ziehen. Diese mittleren Geraden sind in das (—B) = f (T) Diagramm übertragen worden.

Die Werte der Versuche mit der 1. Apparatur liegen unter denen der zweiten; die relative Lage der (—B)-Werte stimmt in beiden Meßreihen jedoch ziemlich gut überein. Die Kurve für $C_2H_5\ NH_2$ liegt in beiden Fällen über der für $(CH_3)_2\ NH$ und diese über der für $CH_3\ NH_2$. Der 2. Virialkoeffizient von $(CH_3)_3\ N$ bei höherer Temperatur liegt am höchsten; der Kurvenverlauf ist jedoch flacher als bei $C_2H_5\ NH_2$ und $(CH_3)_2\ NH$, so daß der 2. Virialkoeffizient bei tiefer Temperatur unter den (—B)-Werten der genannten Gase liegt. Diese Befunde waren qualitativ auf Grund der Lage der kritischen Daten der Stoffe (Tabelle 10) vorauszusehen, wenn man das Theorem der übereinstimmenden Zustände auf diese Gase anwendet.

Tabelle 10.

	$CH_3\ NH_2$;	$(CH_3)_2\ NH$;	$(CH_3)_3\ N$;	$C_2H_5\ NH_2$
	kritische Daten:			
T_k:	430,0	437,7	433,6 ?	456,3
p_k (Atm.):	73,6	52,4	41 ?	55,5
	Dipolmomente . 10^{18} c g s.			
im wesentlichen nach Gosh	1,0	0,9	0,8	1,0
im wesentlichen nach Steiger	1,2	0,95	0,6	1,2

allerdings darf diese Anwendung nicht überspannt werden, da der unsymmetrische Bau eines Monoderivates gegenüber dem dreifach symmetrisch substituierten Stickstoff ähnliche Besonderheiten bedingt, wie sie die Alkohole gegenüber den Aethern auszeichnen. Besonders deutlich zeigen sich diese Unterschiede in den Dipolmomenten, die gleichfalls in Tabelle 10 (Seite 31) angegeben sind (geschätzte Mittelwerte nach Landolt-Börnstein). Dem Verhalten Alkohol—Aether entspricht das Verhältnis der beiden Isomeren $C_2H_5\ NH_2$ und $(CH_3)_2\ NH$: Das Monoderivat zeigt entsprechend seiner geringeren Symmetrie eine stärkere Abweichung vom idealen Verhalten und ein größeres Dipolmoment.

Zusammenfassung.

Es wird eine Schwebewaage mit magnetischer Kompensation gebaut, mit der Gasdichten in einem Druckbereich von wenigen Millimetern bis zu 1,5 Atmosphären bei verschiedenen Temperaturen hinreichend genau gemessen werden können, um eine Bestimmung des 2. Virialkoeffizienten auf einige Prozent genau zu ermöglichen. Mit den bisher bekannten Schwebewaagen konnte man Messungen nur bei einer Temperatur und einer Dichte ausrühren, während mit der vorstehend beschriebenen Schwebewaage Temperatur- und Dichtebereiche gemessen werden. Die Schwebewaage bestand vollständig aus Quarz, da wegen der höheren Temperaturen und der Natur der untersuchten Gase kein Kitt verwendet werden konnte.

Zur Kompensation des Auftriebs war an dem der Auftriebskugel entgegengesetzten Waagebalken-Ende ein gleichzeitig als Gegengewicht dienender Magnet befestigt. Dieser Magnet war an einem von dem Waagebalken aus gezogenen Quarzfaden aufgehängt, um jede Verschiebung seines Angriffspunktes auszuschließen. Dadurch daß der Quarzfaden an einer Stelle biegsam war, hing der Magnet stets senkrecht in der ihn abstoßenden Spule. Die Spule hatte durch eine besonders erprobte Wickelung nahezu die Eigenschaften einer linear ansteigend gewickelten Spule von unendlicher Länge.

Die Arretierung war nach Vorschlägen von Hanff (Hanff und Buest) unter Benutzung der Elastizität des Glases als von außen zu bedienender Hebel ausgebildet.

Mit dieser und einer später gebauten zweiten Schwebewaage wurden die Gase Mono-, Di-, Trimethylamin und Monoäthylamin bei drei Temperaturen und im Druckbereich von wenigen Millimetern bis 1,5 Atmosphären gemessen. Zur Eichung wurden die Gase SO_2, CO_2, N_2 bzw. Luft benutzt.

Es zeigte sich, daß eine und nur eine Apparatkonstante vorhanden war, die durch Eichgase ermittelt wurde. Diese Apparatkonstante ist unabhängig von der Temperatur, sodaß grundsätzlich ein Gas bei einer Temperatur für die Eichung ausreicht und die Waage dann für beliebige Gase und Temperaturen verwendbar ist. Die Adsorp-

tion an der Waage störte nicht, da das Gesamtintegral über die Produkte aus Oberflächenelement und Hebelarm $\int r \cdot dO$ (vom Unterstützungspunkt der Waage aus gerechnet) gleich Null war.

Von den Ergebnissen ist besonders interessant der Vergleich der beiden Isomeren Dimethylamin und Monoäthylamin. Das unsymmetrische Monoderivat zeigt eine stärkere Abweichung als das symmetrische.

Es ist möglich, die Genauigkeit weiter zu verbessern, wenn man die Justierung und Austarierung so einrichtet, daß das Gleichgewicht bei Stromlosigkeit bei noch kleinerer Dichte, also p_0 noch näher an Null liegt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor Dr. Bodenstein für die Ermöglichung der Arbeit, Herrn Dr. K. Wohl für Interesse und Förderung zu danken.

Lebenslauf.

Ich, Karl Lange, wurde als Sohn des Verwaltungsbeamten Christoph Lange am 3. Januar 1903 in Schmallenberg (Regierungsbezirk Arnsberg) geboren. Im Jahre 1923 bestand ich die Reifeprüfung am Realgymnasium in Krefeld. Nach zunächst kaufmännischer Tätigkeit studierte ich 8 Semester Physik, Chemie, Mathematik und Mineralogie und legte Anfang Mai 1930 das Staatsexamen für das Lehramt an höheren Schulen ab. Mit den Vorversuchen der vorliegenden Arbeit wurde Ende 1932 begonnen, nachdem ich mir in der Zwischenzeit die zum Weiterstudium erforderlichen Mittel verdient hatte. Kurz vor Beendigung der Messungen im Wintersemester 1935/36 drang durch eine Undichtigkeit Oel aus dem Thermostaten der Apparatur in das Waagegefäß mit der Schwebewaage ein, so daß die Messungen an einer inzwischen gebauten zweiten Apparatur wiederholt werden mußten.

Leider hat mein Vater die Erfüllung seines sehnlichsten Wunsches, die Beendigung der Arbeit nicht mehr erlebt: er starb während der Wiederholung der Messungen im Sommer 1936 plötzlich während einer ärztlich geleiteten Erholungskur. Hierdurch wurde mir die Wiederholung der Messungen noch schwerer, als sie es an sich schon war.